

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年5月1日 (01.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/036667 A1

(51) 国際特許分類?:

H01G 4/12

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP02/10926

(22) 国際出願日:

2002年10月22日 (22.10.2002)

(72) 発明者: および

(25) 国際出願の言語:

日本語

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 長井淳夫 (NAGAI,Atsuo) [JP/JP]; 〒573-1161 大阪府枚方市交北1-20-40 Osaka (JP). 大槻淳 (OTSUKI,Jun) [JP/JP]; 〒573-0153 大阪府枚方市藤阪東町4-25-21 Osaka (JP). 倉光秀紀 (KURAMITSU,Hideki) [JP/JP]; 〒573-1121 大阪府枚方市楠葉花園町5-2-301 Osaka (JP). 小林恵治 (KOBAYASHI,Keiji) [JP/JP]; 〒586-0041 大阪府河内長野市大師町7-21 Osaka (JP).

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2001-327344

2001年10月25日 (25.10.2001) JP

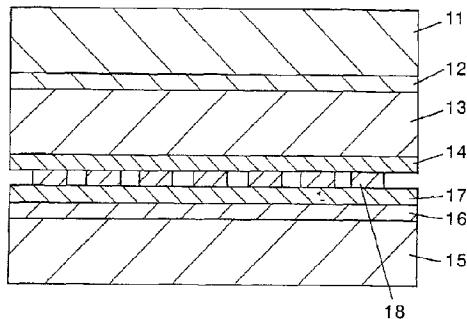
特願2001-327345

2001年10月25日 (25.10.2001) JP

[/続葉有]

(54) Title: MULTILAYER CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 積層セラミック電子部品の製造方法



(57) Abstract: A method comprises a first step of fabricating a multilayer body by stacking alternately ceramic sheets and internal electrodes with adhesive layers interposed therebetween and a second step of baking the multilayer body. The adhesive layers contain a thermoplastic resin and one or more kinds out of Cr, Mg, Al, Si, their compounds, and an inorganic powder constituting the ceramic sheets. By such a method, the adhesion between the baked ceramic layers and the internal electrodes is improved, and structural defects such as delamination and cracks are suppressed.

(57) 要約:

セラミックシートと内部電極を交互に、粘着層を介して積層し、積層体を得る第1の工程と、積層体を焼成する第2の工程とを備える。そして粘着層が熱可塑性樹脂とCr、Mg、Al、Si、これらの化合物あるいはセラミックシートを構成する無機粉末の1種類以上を含有する。この製造方法により、焼成後のセラミック層と内部電極との接着性を向上させ、デラミネーションやクラックなどの構造欠陥の発生を抑制する。

WO 03/036667 A1



(74) 代理人: 岩橋 文雄, 外(IWAHASHI,Fumio et al.); 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

### 積層セラミック電子部品の製造方法

#### 技術分野

5 本発明は例えば積層セラミックコンデンサ等の積層セラミック電子部品の製造方法に関する。

#### 背景技術

図 7 は従来の積層セラミックコンデンサの製造工程を説明するための断面図である。

まず、チタン酸バリウム等の誘電体材料と、有機バインダと、有機溶剤を混合する。これを用いてポリエチレンテレフタレート（以下 P E T とする）等のベースフィルム 2 の上にセラミックシート 1 を形成する。そして、セラミックシート 1 上に合成ゴムを有機溶剤 15 に溶かしたものをスプレーすることにより粘着層 4 を形成する。

一方、基体 5 の上に内部電極形状の金属膜 3 を形成する。次に、セラミックシート 1 上に金属膜 3 を形成した基体 5 を押圧することにより、金属膜 3 を転写する。この金属膜 3 を転写したセラミックシート 1 を積層し、焼成することにより焼結体を得る。その後、焼結 20 体の両端面に外部電極を設けて積層セラミックコンデンサを得る。

上記方法によると、粘着層 4 は有機物のみで構成されているため、焼成によりこの有機物が飛散し、隙間ができてデラミネーションやクラックなどの構造欠陥を発生する。

#### 25 発明の開示

本発明の積層セラミック電子部品の製造方法はセラミックシートと内部電極を交互に、粘着層を介して積層し、積層体を得る第 1 の工程と、積層体を焼成する第 2 の工程とを備える。そして粘着層が熱可塑性樹脂と C r 、 M g 、 A l 、 S i 、これらの化合物あるいは 30 セラミックシートを構成する無機粉末の 1 種類以上を含有する。

## 図面の簡単な説明

図1から図5は本発明の実施の形態1～4における積層セラミックコンデンサの製造工程を説明するための断面図である。

5 図6は本発明の実施の形態1～4における積層セラミックコンデンサの一部切欠斜視図である。

図7は従来の積層セラミックコンデンサの製造工程を説明するための断面図である。

## 10 発明を実施するための最良の形態

以下、積層セラミックコンデンサを例に、実施の形態を説明する。なお、同様の構成をなすものは同じ符号を付して説明し、詳細な説明は省略する。

(実施の形態1)

15 実施の形態1における積層セラミックコンデンサの製造方法について説明する。

まずチタン酸バリウム等の誘電体材料（無機粉末）と、ポリビニルブチラール系樹脂のバインダと、可塑剤としてジブチルフタレート、溶剤として酢酸ブチルを混合してスラリー化する。次に、図1  
20 に示すように離型層12を形成した第1のベースフィルム11上にドクターブレード法を用いてこれを塗布し、厚み8μmのセラミックシート13を形成する。離型層12は、第1のベースフィルム11とセラミックシート13との分離を容易に行うために設けるものであり、シリコン樹脂からなる。

25 また、セラミックシート13よりも有機物の含有量が多くなるようにポリビニルブチラール系樹脂、ジブチルフタレート、それにセラミックシート13を構成する1種類以上の無機粉末を混合してスラリーを形成する。ドクターブレード法によりポリエチレンテレフタレートフィルム（図示せず、以下P E Tフィルムとする）上にこれを塗布し、シート状の第1の粘着層14を形成する。第1の粘着

層 1 4 中の無機粉末の含有量は 5 0 w t % 以下、好ましくは 2 5 w t % 以下 (0 w t % を除く) である。また厚みは 1. 0  $\mu$ m であるが薄いほど好ましい。次にセラミックシート 1 3 の上に第 1 の粘着層 1 4 を転写し、P E T フィルムを剥離する。

5 一方、図 2 に示すように第 2 のベースフィルム 1 5 のほぼ全面に形成した厚み 0. 1 ~ 1. 0  $\mu$ m 程度の離型層 1 6 を覆うように第 2 の粘着層 1 7 を形成する。離型層 1 6 は離型層 1 2 と同様にして、第 2 の粘着層 1 7 は第 1 の粘着層 1 4 と同様にして形成する。次に、第 2 の粘着層 1 7 上に C V D 法、蒸着法、スパッタ法などの薄膜形成法で 1. 0  $\mu$ m の均一な厚みのニッケル (N i) からなる金属膜を形成する。そしてこの金属膜を、エキシマレーザーを用いて加工することにより形状精度に優れた内部電極 1 8 を作製する。

10 第 1 および第 2 のベースフィルム 1 1, 1 5 として P E T フィルムを用いるのであるが、エキシマレーザーを用いて内部電極 1 8 を形成すると、金属膜を 2 0 0 °C 以上に加熱する必要が無いので支持体である第 2 のベースフィルム 1 5 には何ら影響を及ぼさない。また金属膜の不要な部分のみを短時間で除去できる。

15 次に、図 3 に示すようにセラミックシート 1 3 と内部電極 1 8 を第 1、第 2 のベースフィルム 1 1, 1 5 ごと貼り合わせて、1 3 0 °C で加熱しながらプレス機 (図示せず) で、1 0 M P a で加圧する。

20 この時、セラミックシート 1 3 、第 1 、第 2 の粘着層 1 4 、1 7 の両方に含有させたポリビニルブチラール樹脂が軟化する。これにより、セラミックシート 1 3 と内部電極 1 8 の接触面積が増大する。そして、両者の接着性を誘発すると同時に、内部電極 1 8 と第 2 の粘着層 1 7 を第 1 の粘着層 1 4 の上に移行させる。なお、加熱は、セラミックシート 1 3 、第 1 、第 2 の粘着層 1 4 、1 7 に含まれるポリビニルブチラール系樹脂が十分軟化し、分解しない温度で行うことが重要である。従って 1 0 0 °C ~ 1 5 0 °C が好ましく、この範囲で温度が高いほど接着強度は向上する。また加圧は、1 0 M P a

以上で行うことが内部電極 18 と第 2 の粘着層 17 の移行を確実に行うのに好ましい。

次いで、第 2 のベースフィルム 15 を剥離し、図 4 に示すような内部電極付きセラミックシートを得る。次いでこの内部電極付きセラミックシートを、図 5 に示すようにセラミックシート 13 と内部電極 18 とが交互に積層されるように第 1 のベースフィルム 11 を剥がしながら 100 枚積層して積層体ブロックを得る。なお、図 5 は二枚積層した状態を示す。

その後、積層体ブロックを切断して積層体を得る。この積層体を内部電極 18 が過度に酸化しないよう 350 °C、窒素中で脱脂を行う。続いて、セラミックシート 13 が十分焼結してセラミック層 21 を形成するように 1300 °C まで加熱する。このとき内部電極 18 がその機能を消失することがないよう Ni の平衡酸素分圧よりも低い酸素分圧で焼成する。

次いで、積層体を研磨し、内部電極 18 の露出した両端部に銅の外部電極 23 を形成し、図 6 に示す積層セラミックコンデンサを得る。

#### (実施の形態 2)

実施の形態 2 における積層セラミックコンデンサの製造方法について説明する。

実施の形態 2 では、第 1 、第 2 の粘着層 14 、 17 を作製するのに、ポリビニルブチラール系樹脂、ジブチルフタレート、  $Al_2O_3$  粉末、  $MgO$  粉末を混合して作製したペーストを用いる。それ以外の工程は実施の形態 1 と同様である。

なお、第 1 、第 2 の粘着層 14 、 17 中の  $Al_2O_3$  粉末と  $MgO$  粉末の合計量は、内部電極 18 を構成する金属の 0.5 ~ 6.0 wt %、好ましくは 0.5 ~ 2.0 wt % となるようにする。

なお、積層体の焼成においては、 Ni よりも平衡酸素分圧の低い  $Al$  、  $Mg$  は酸化物のまま、セラミックシート 13 と内部電極 18

との界面に介在し、両者の接着性を向上させる。

(実施の形態 3 )

実施の形態 3 の積層セラミックコンデンサの製造方法について説明する。

まず、実施の形態 1 と同様にして、第 1 のベースフィルム 1 1 上にセラミックシート 1 3 を形成すると共に、P E T フィルム上に形成した第 1 の粘着層 1 4 を転写する。第 1 の粘着層 1 4 はセラミックシート 1 3 よりも有機物の含有量が多くなるようにポリビニルブチラール系樹脂、ジブチルフタレート、それにセラミックシート 1 3 を構成する 1 種類以上の無機粉末を混合したものである。第 1 の粘着層 1 4 中の無機粉末の含有量は 5 0 w t % 以下、好ましくは 2 5 w t % 以下 ( 0 w t % を除く ) である。一方、N i 粉末にポリビニルブチラール系樹脂のバインダと、可塑剤としてジブチルフタレート、溶剤として酢酸ブチルを混合して電極ペーストを作製する。次に、第 2 のベースフィルム上に第 2 の粘着層 1 7 を介して内部電極 1 8 を作製する。内部電極 1 8 は電極ペーストをスクリーン印刷することにより形成する。

続いて、実施の形態 1 と同様にして積層セラミックコンデンサを作製する。

この構成によると、内部電極 1 8 中にもポリビニルブチラール系樹脂を含むため、セラミック層 2 1 と内部電極 1 8 との接着がより良好になる。

(実施の形態 4 )

実施の形態 4 の積層セラミックコンデンサの製造方法について説明する。

実施の形態 4 では、第 1 、第 2 の粘着層 1 4 、 1 7 を作製するのに、ポリビニルブチラール系樹脂、ジブチルフタレート、A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末、M g O 粉末を混合して作製したペーストを用いる。それ以外

の工程は実施の形態 3 と同様である。

以上、実施の形態 1 ~ 実施の形態 4 においては、セラミック層 2 1 と内部電極 1 8 との接着性を向上させることができ、デラミネーションやクラックなどの構造欠陥の発生を抑制する。

5 なお、上記実施の形態 1 ~ 実施の形態 4 において、第 1 、第 2 の粘着層 1 4 、 1 7 をセラミックシート 1 3 とほぼ同じ大きさに形成する。これにより、内部電極 1 8 の表裏面全体を被覆し、確実にセラミックシート 1 3 と内部電極 1 8 との接着性を向上させる。

10 また内部電極 1 8 としてニッケルを用いたが、ニッケル合金はもちろんのこと、銅など他の金属を用いても構わない。金属膜をレーザー加工することにより、内部電極 1 8 を形成する場合は、特に、銀、金、銅を用いると加工しやすい。

15 さらに、第 1 、第 2 の粘着層 1 4 、 1 7 の厚みを、 0  $\mu$ m を超え、 1. 0  $\mu$ m 以下とすることにより、これらの粘着層 1 4 、 1 7 中の有機物が焼失することによる空洞の発生を抑制する。従って、できるだけ薄くすることが望ましいのであるが、薄くすると強度が小さくなるため取扱いが困難となる。そこで重量平均分子量が 1, 000 以上 のポリビニルブチラール系樹脂を用いることにより、薄くても強度の高い粘着層 1 4 、 1 7 を作製することができる。

20 また、積層体プロックの形成時に、セラミックシート 1 3 、内部電極 1 8 と粘着層 1 4 、 1 7 中の熱可塑性樹脂の軟化温度以上に加熱することにより、樹脂の流動性が向上し、セラミックシート 1 3 と内部電極 1 8 の接着性はさらに向上する。上記各実施の形態においては、セラミックシート 1 3 、内部電極 1 8 、接着層 1 4 、 1 7 中に同じポリビニルブチラール系樹脂を含有させている。従って、加熱によりそれぞれに含まれた樹脂が同様に軟化し、相溶する。このためセラミックシート 1 3 と内部電極 1 8 の接着性がさらに向上する。しかしながら、セラミックシート 1 3 と内部電極 1 8 との接着性を向上させることができればそれに含まれる熱可塑性樹脂 30 の種類が異なっていても構わない。

さらに、セラミックシート13、第1の粘着層14、内部電極18、第2の粘着層17の積層方法は上記実施の形態で示したものに限るものではない。内部電極付きセラミックシートを積層しても、内部電極18とセラミックシート13とを支持台上で交互に積層しても、第1、第2の粘着層14、17を介して積層するのであれば上下はどちらでもよい。内部電極18の一方の側にしか粘着層が存在しないと、内部電極18の上下で焼成時の収縮挙動が異なるため、構造欠陥を誘発しやすい。したがって、内部電極18の両面に粘着層があることが、必要である。また、収縮挙動を合わせるために第1、第2の粘着層14、17は同じ組成のものを用いることが望ましい。

そして、実施の形態1、3において、粘着層14、17は、セラミックシート13中に含有される少なくとも1種類の無機粉末、バインダ、可塑剤、溶剤を用いて作製する。これは製造工程における条件管理を容易に行うことができるためである。セラミックシート13に含まれる無機粉末を用いると、焼成時に、セラミック層21に拡散しても、特性が変化するのを抑制できる。またその含有量を50wt%以下、好ましくは25wt%以下とすることにより、粘着性が確保される。

また、実施の形態2、4においては、粘着層14、17がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とMgOを含有する。Cr, Mg, Al, Siあるいはこれらの化合物から1種類以上を用いても同様の効果が得られる。これらの化合物は、一般的に積層セラミック電子部品の内部電極18を構成する金属よりも低い平衡酸素分圧を有する。そのため、内部電極18の焼結終了、好ましくは内部電極18の焼結開始時までに酸化物の状態となり、セラミックシート13と内部電極18の界面で両者の接着性に寄与する。最初から酸化物として添加しても還元されることがないので同様である。ただし、金属は、取り扱いに十分な配慮が必要となるため、生産性を考慮すると、酸化物や炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩などの化合物を用いることが望ましい。

また、これらの化合物は焼成により、酸化物となり一部はセラミック層21に拡散する。従って、セラミック層21の特性変化を抑制しつつ、セラミック層21と内部電極18の接着性を向上させるために、粘着層14、17中の金属化合物の合計量は適正な範囲がある。酸化物換算で、内部電極18を構成する金属の0.5～6.0wt%、好ましくは0.5～2.0wt%となるようにする。そしてこの量の金属化合物を用いて、所望の粘着層14、17を作製できるように有機物と混合する。なお、Siは、Siを含有するガラスとして添加することにより、セラミックシート13と内部電極18に対する濡れ性が向上する。これにより粘着層14、17をさらに薄くすることができ、構造欠陥の発生をさらに抑制する。

粘着層14、17に含有させるのは、セラミックシート13中に含まれる無機粉末より、Cr, Mg, Al, Siの化合物の方が好ましい。セラミックシート13と内部電極18の接着性を向上させやすいからである。その理由は、前者は内部電極18として用いるNiの焼結終了後に焼結し、後者はNiの焼結終了前、好ましくは焼結開始時にはすでに酸化物となる。このため、後者の方がNiの焼結時にセラミック層21と内部電極18との界面で接着剤としての機能を発揮しやすいことによる。

ただし、粘着層14、17に含有させる金属元素は、以下の特性を有する必要がある。1) 内部電極18を構成する金属よりも低い平衡酸素分圧を有し、2) 内部電極18の焼結終了、好ましくは内部電極18の焼結開始時までに酸化し、セラミックシート13と内部電極18の界面に介在する。

さらに、粘着層14、17にセラミックシート13中の無機粉末と、Cr, Mg, Al, Siの化合物から1種類以上の混合物を含有させても同様の効果が得られる。このときの含有量は上述した条件に加えて両者の合計量が粘着層中の50wt%以下となるようにする。

また、上記各実施の形態においては、積層セラミックコンデンサ

を例に説明したが、セラミック層と内部電極とを交互に積層して作製するバリスタ、インダクタ、セラミック基板、サーミスタ、圧電セラミック部品などの積層セラミック電子部品の製造方法において同様の効果を有する。

5

### 産業上の利用可能性

本発明によると、粘着層の消失による構造欠陥の発生を抑制し、セラミック層と内部電極との接着性に優れた積層セラミック電子部品の製造方法を提供することができる。

## 請求の範囲

1. A) セラミックシートと内部電極を交互にかつ粘着層を介して積層し、積層体を得るステップと、
  - B) 前記積層体を焼成するステップと、を備え、
    - 5 前記粘着層は熱可塑性樹脂と次の無機粉末の少なくとも一とを含む、
      - 積層セラミック電子部品の製造方法。
        - 10 1) Cr、Mg、Al、Si
        - 2) 1のいずれかの化合物
        - 3) 前記セラミックシートを構成する無機粉末の1種類
      2. 前記粘着層は、セラミックシートと同等の大きさを有する、  
請求項1に記載の積層セラミック電子部品の製造方法。
      3. 前記粘着層中の無機粉末の合計含有量は、0wt%を超える、  
50wt%以下である、
        - 15 請求項1に記載の積層セラミック電子部品の製造方法。
        4. 前記セラミックシートは前記粘着層と同じ熱可塑性樹脂を含有する、  
請求項1に記載の積層セラミック電子部品の製造方法。
        5. Aのステップにおいて前記熱可塑性樹脂の軟化温度以上に
          - 20 加熱する、  
請求項1に記載の積層セラミック電子部品の製造方法。
          6. 前記内部電極を金属薄膜で形成した、  
請求項1に記載の積層セラミック電子部品の製造方法。
          7. 前記内部電極を、金属薄膜をレーザー加工することにより形
            - 25 成した、  
請求項6に記載の積層セラミック電子部品の製造方法。
            8. 前記粘着層の厚みは0μmを超える、1.0μm以下である、  
請求項1に記載の積層セラミック電子部品の製造方法。
            9. 前記熱可塑性樹脂がブチラール系樹脂である、
              - 30 請求項1に記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

1/5

FIG.1

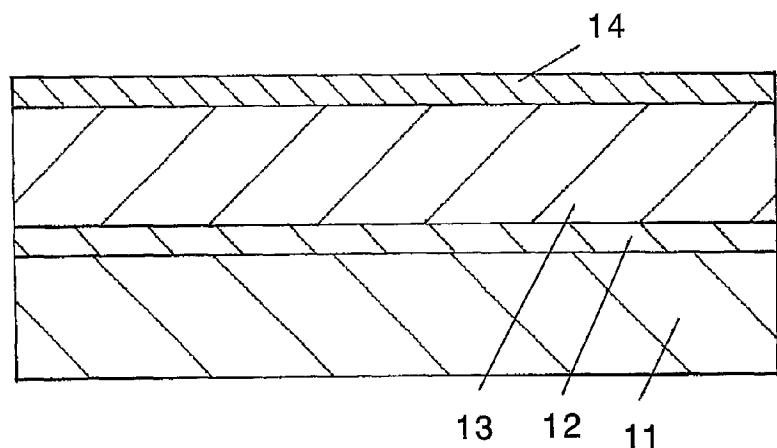
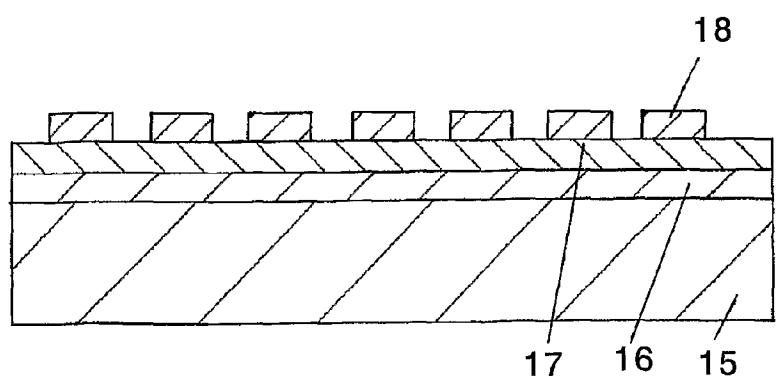


FIG.2



2/5

FIG.3

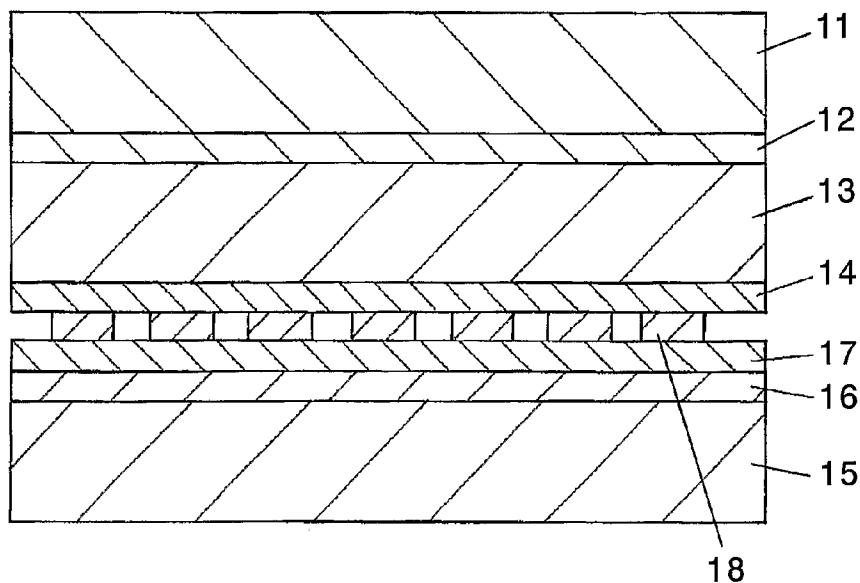
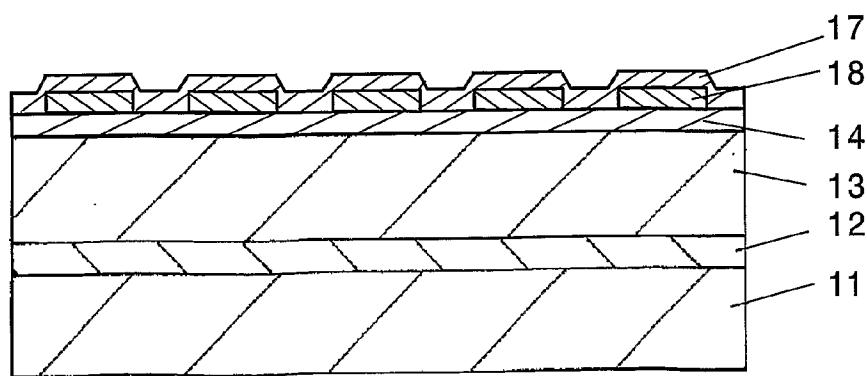


FIG.4



3/5

FIG.5

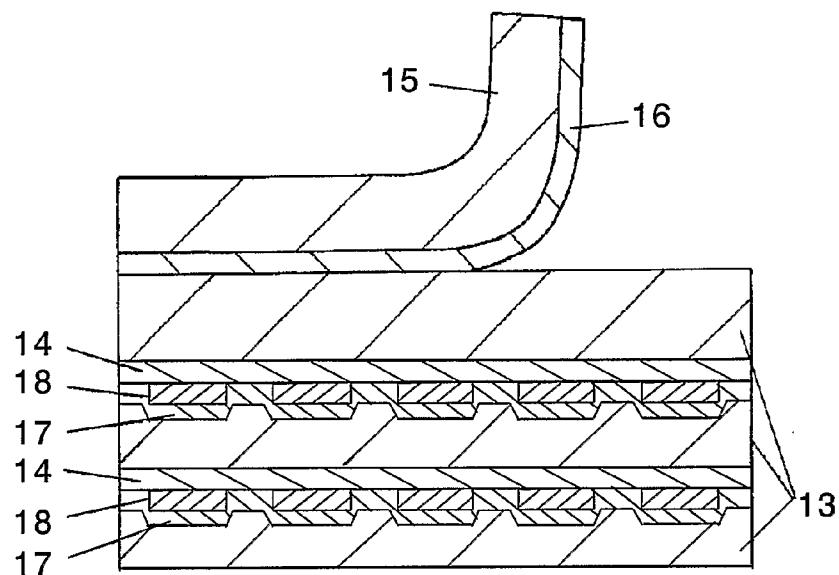
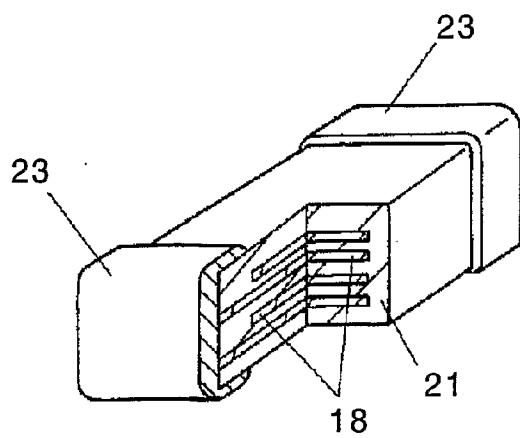
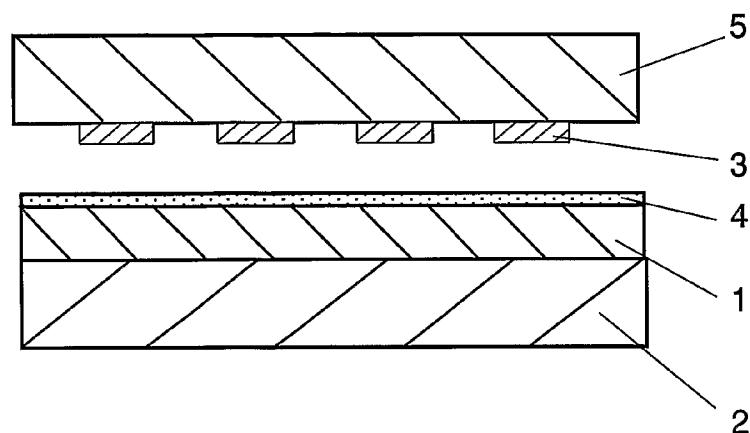


FIG.6



4/5

## FIG.7



## 図面の参照符号の一覧表

- 1 セラミックシート
- 2 ベースフィルム
- 3 金属膜
- 5 4 粘着層
- 5 基体
- 11 第1のベースフィルム
- 12 離型層
- 13 セラミックシート
- 10 14 第1の粘着層
- 15 第2のベースフィルム
- 16 離型層
- 17 第2の粘着層
- 18 内部電極
- 15 21 セラミック層
- 23 外部電極